

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2901044号

(45) 発行日 平成11年(1999) 6月2日

(24) 登録日 平成11年(1999) 3月19日

(51) Int.Cl.⁸
G 0 3 F 7/26
7/004
7/028
7/075
7/11

識別記号

5 1 1

5 0 3

5 1 1

F I

G 0 3 F 7/26 5 1 1

7/004 5 0 3

7/028

7/075 5 1 1

7/11

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-307627
(22) 出願日 平成5年(1993)12月8日
(65) 公開番号 特開平7-160003
(43) 公開日 平成7年(1995)6月23日
審査請求日 平成9年(1997)3月7日

(73) 特許権者 000000295
沖電気工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号
(72) 発明者 坂田 美和
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電
気工業株式会社内
(72) 発明者 伊東 敏雄
東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電
気工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 大垣 孝

審査官 吉田 禎治

(56) 参考文献 特開 平5-267158 (J P, A)
特開 平5-107769 (J P, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三層レジスト法によるパターン形成方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中間層形成材として、式(1)で示される重合体、式(2)で示される重合体、および式(1)で示される重合体と式(2)で示される重合体との共重合体よりなる群から選択される一つまたは複数のポリ

(シロキサン)誘導体であって、重量平均分子量が500~1000、000の範囲のポリ(シロキサン)誘導体と、該ポリ(シロキサン)誘導体の重量に対し、0.01~50%の範囲で含有され露光により酸を発生する酸発生剤とを含む組成物を用い、及び、

下層上に前記組成物の層を形成する工程と、

該組成物の層に対して露光をする工程と、

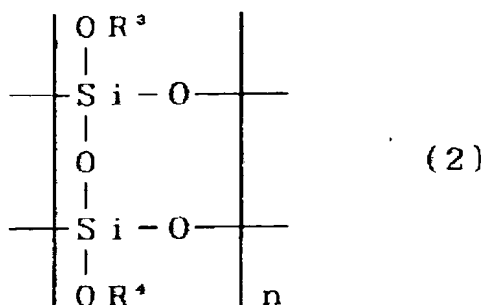
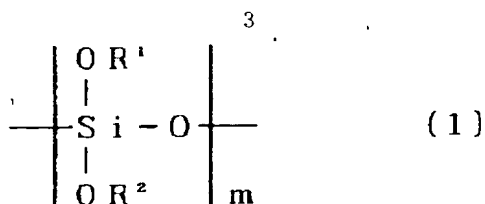
該露光済みの組成物の層上に上層を形成する工程とを含むことを特徴とする三層レジスト法によるパターン形成方法(ただし、式(1)および式(2)中、R¹、R

10

2

²、R³ および R⁴ は、アルキル基を表わし、これらは同一でも異なってもよく、かつ、m および n は正の整数を表わす。)。

【化1】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、半導体装置などの製造、特に能動素子、配線パターン形成に用いられる三層レジスト法によるパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路（IC）の高集積化と高速化を図るため、ICの製造に当たっては配線の微細化、多層化が進められている。しかし、微細化による配線抵抗の増加を防止するため配線のアスペクト比は高くされる傾向にありそしてこのような配線が多層化されるので、被加工基板上の段差はますます大きくなる。したがって、このような段差を有する被加工基板上に例えば縮小投影露光装置を用いてレジストパターンを形成する場合、上記段差が露光装置の焦点深度の範囲を越えるようになるので、従来のような一層のレジストを用いたパターンニング方法では所望のパターンを形成できなくなる恐れがある。特に、サブミクロンの領域においては、開口数の大きいレンズを装備した縮小投影露光装置が用いられる傾向があり焦点深度がますます浅くなるため、この問題はさらに顕著になる。

【0003】そこで、これを解決する技術として、例えば文献I「ジャーナル オブ バキューム サイエンス テクノロジー（Journal of vacuum Science Technology）、第16巻、第6号、1620～1624頁、1979年11月／12月」に開示の、三層レジスト法と称される技術があった。

【0004】この三層レジスト法では、例えば、段差を有する被加工基板上に形成された金属層から配線パターンを形成する場合次のような手順がとられる。

【0005】まず、被加工基板上の金属層上に熱硬化性樹脂が厚く（1.5～3μm厚）塗布される。次に、こ

4

れが熱硬化されて下層とされる。この下層により被加工基板上の段差が平坦化される。次に、この下層上に、中間層として、酸素プラズマによるエッチングに高い耐性を有するSiO₂の薄層（0.1μm厚）が、200℃の加熱によりスパッタ法により形成される。次にこの中間層上に、上層としての感光性樹脂層が形成され、これが露光及び現像されて感光性樹脂層のパターンが得られる。次に、このパターンをマスクとして、CHF₃ガスを用いた反応性イオンエッチングにより、中間層がパターンニングされる。その後、この中間層のパターンをマスクとして、酸素ガスを用いた反応性イオンエッチング（O₂-RIE）により下層のエッチングが行なわれる。これにより高アスペクト比の三層レジストパターンが得られる。そして、これをマスクとして被加工基板上の下地金属層がエッチングされて所望の配線パターンが形成される。

【0006】三層レジスト法の利点は、厚い平坦化層（下層）の上に感光性樹脂層のパターンを形成するため、感光性樹脂層のパターンニングの際に基板上の段差の影響を受けることがなく、従って、寸法変動なしに高アスペクト比の微細パターンを形成できることである。

【0007】なお、中間層としては、例えばOCD（東京応化工業（株）製）なる名称で市販されているSiO₂系被膜形成用塗布液を用いることもできる。文献Iに記載の方法では中間層を形成するためスパッタ装置が必要でありまたそのために工程が複雑であったが、OCDを用いる場合はスピコートによって膜の形成ができるため極めて簡便である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述のOCDを用いて膜形成を行なう場合、450℃という高温（カタログ記載の推奨温度）が必要なため下地への影響がある。また、成膜時に当該膜にクラックが生じ易いという問題点があった。

【0009】この発明はこのような点に鑑みなされたものであり、従って、この発明の目的は、中間層の形成をスピコート法により行なえ然も下地への熱による影響を従来より低減できる三層レジスト法によるパターン形成方法を提供することにある。

【0010】

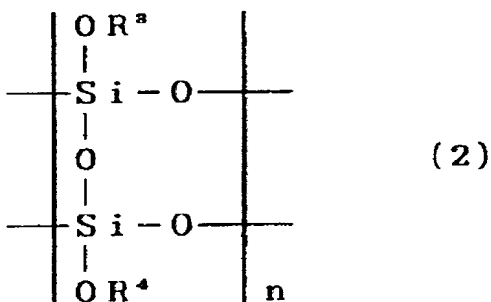
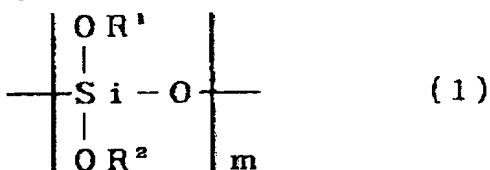
【課題を解決するための手段】この目的の達成を図るため、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法によれば、中間層形成材として、以下に述べる所定のポリ（シロキサン）誘導体と、露光により酸を発生する酸発生剤とを含有する組成物を用いる。さらに下層上に前述の組成物の層を形成する工程と、該組成物の層に対して露光する工程と、該露光済みの組成物の層上に上層を形成する工程とを含むことを特徴とする。なお、下層及び上層各々の構成材料は特に限定されない。

【0011】この発明でいう所定のポリ（シロキサン）

誘導体を、式(1)で示される重合体、式(2)で示される重合体、および前記式(1)で示される重合体と前記式(2)で示される重合体との共重合体よりなる群から選択される一つまたは複数のものとする。ただし、式(1)中および式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、アルキル基を表わし、これらは同一でも異なってもよい。ここで、該ポリ(シロキサン)誘導体の末端は特に限定されない。水素或は適当な保護基例えばトリメチルシリル(TMS)基などであることが出来る。また、(1)、(2)式中、 m および n は正の整数を表わす。

【0012】

【化2】



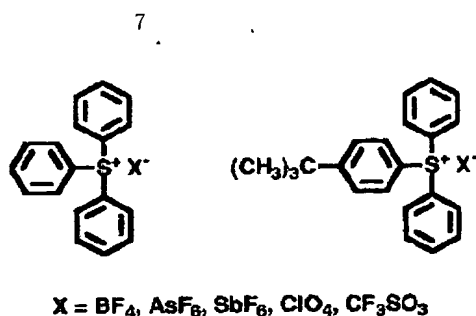
【0013】また、上述のポリ(シロキサン)誘導体の重量平均分子量を、500~100,000の範囲とする。重量平均分子量が500より小さいと、皮膜(SiO_2)の形成時間が長く必要であり実用的でなく、重量平均分子量が100,000より大きいものはその合成を分子量の制御性よく行なうことが難しいからである。

【0014】このようなポリ(シロキサン)誘導体の一部については、この出願に係る出願人による特願平4-17588号公報に記載の化合物である。また、このようなポリ(シロキサン誘導体)の一部のものの合成方法についてもこの出願に係る出願人による特願平4-020889号公報に記載されている。

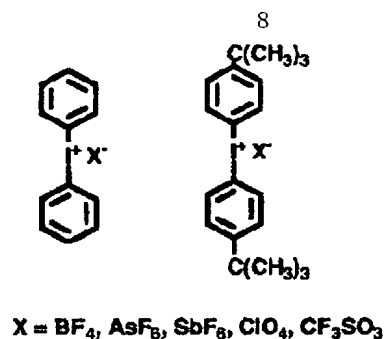
【0015】一方、酸発生剤として、次に挙げるようなものを使用することができる。例えば、下記の(3)式、(4)式で示される各オニウム塩、詳細には(3)式で示されるスルホニウム塩、(4)式で示されるヨードニウム塩、また、下記(5)式で示されるp-トルエンスルホナート、下記(6)式で示されるトリクロロメチル置換トリアジン、下記(7)式で示されるトリクロロメチル置換ベンゼンである。これらは、塩酸より強い酸を発生するので好適である。

【0016】

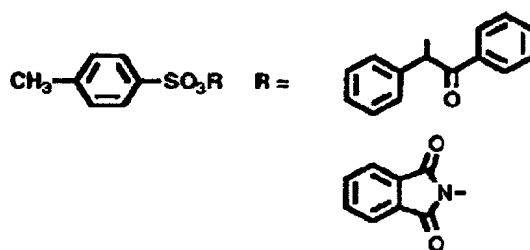
【化3】



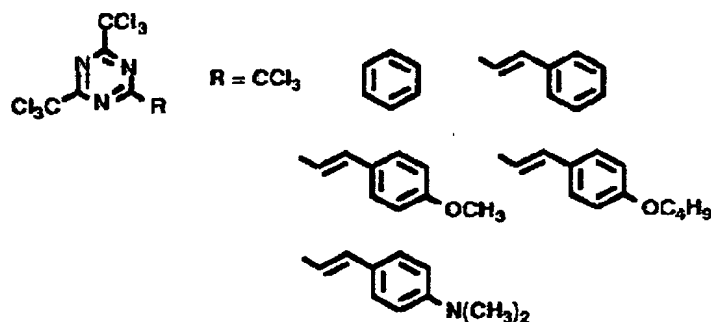
(3)



(4)



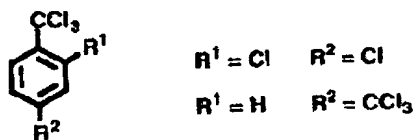
(5)



(6)

【0017】

【化4】



(7)

【0018】 上述の酸発生剤は、市販されているか、または、例えばジェイ・ブイ・クリベロ (J. V. Cri 50

v ello) 等による方法 [ジャーナル オブ ポリマーサイエンス、ポリマー ケミストリー エディション (J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.) 18, 2677頁 (1980)] や、ティー エンドー (T. Endo) 等による方法 [ジャーナル オブポリマー サイエンス、ポリマー ケミストリー エディション 23, 359頁 (1985)] により合成することができる。

【0019】 これらの酸発生剤は、用いるポリ (シロキサン) 誘導体すなわち樹脂の重量に対し0.01~50重量%の範囲、好ましくは0.05~30重量%の範囲の量で添加する。この範囲より少ないと成膜に高温を必

要とし、この範囲より多いと中間層が脆弱になるからである。

【0020】更に、この発明の実施に当たり、露光の済んだ中間層に対し加熱処理をするのが好適である。この発明では中間層は露光のみでも無機化する場合もあるが、露光後に熱処理を施すと露光により生じた酸の作用が効率的に生じるからである。この加熱温度を、40～400℃の範囲、好ましくは60～250℃の範囲とする。40℃以下では加熱による反応が進まず、また40℃以下の低い温度で反応する酸発生剤の系のものは、保存性の悪いものとなるからである。一方、400℃以上の高い温度では、下地基板に対して影響がでる可能性がある。ただし、加熱温度は高くとも150℃程度で充分である。なお、加熱手段は、特に限定されない。加熱手段としては、例えばオーブン、ホットプレートなどを挙げることができる。

【0021】

【作用】この発明の構成によれば、アルコキシ基を有するポリ（シロキサン）誘導体と酸発生剤とを溶剤に溶かすことにより中間層形成材の塗布液を調製出来る。用い20
得る溶剤としては、例えば、モノクロロベンゼン、2-メトキシ酢酸エチル、キシレン、ジオキサン、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルなど、種々のものを挙げることができる。この塗布液は下層上に例えば回転塗布法により塗布でき、これにより下層上に、アルコキシ基を有するポリ（シロキサン）誘導体と酸発生剤とを含む組成物の層が形成できる。

【0022】次に、この組成物の層が露光されるので、この組成物中の酸発生剤より酸が生じる。この酸はポリ（シロキサン）誘導体のアルコキシ基を脱離させるので、ポリ（シロキサン）誘導体ではシラノールが生じる。シラノールは縮合し易くまた露光済みの試料に対し適度な熱を加えることによりより一層縮合し易くなるため、中間層形成材の層はSiO₂となりO₂-RIE耐性に優れる中間層が得られる。ここで、中間層形成材中の酸発生剤を適正なものとするにより種々の露光光源にも対応することができる。

【0023】次に、この中間層の上に適当なレジストを回転塗布し、かつ、このレジストを適当な放射線源により露光を行ないさらに現像を行ない、上層のパターンを得る。この上層のパターンを用いて、例えばCHF₃-RIEにより中間層のエッチングを行ない中間層のパターンを形成する。その後、この中間層のパターンをマスクとして、例えばO₂-RIEにより下層のエッチングを行ない、高アスペクト比の三層レジストパターンが得られる。

【0024】

【実施例】以下、この発明の、三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例について説明する。なお、以下の説明中で述べる、使用材料及びその量、処理時間、温50

度、その他の数値的条件は、この発明の範囲内の好適例にすぎない。従って、この発明は、これら条件にのみ限定されるものではない。

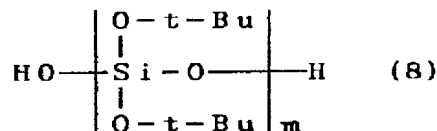
【0025】1. 中間層形成材のO₂-RIE耐性テスト

1-1. ポリ（ジ-*t*-ブトキシシロキサン）／トリフェニルスルホニウムトリフレート（Ph₃S⁺OTf⁻）

重量平均分子量が20000の下記（8）式で示されるポリ（ジ-*t*-ブトキシシロキサン）（式（1）中、R¹およびR²が*t*-ブチル（Bu）基であり、かつ、末端が水素であるもの。）190g（1mol）と、酸発生剤としての下記（9）式で示されるトリフェニルスルホニウムトリフレート（Ph₃S⁺OTf⁻）8.25g（0.02mol）とを、モノクロロベンゼン1780g中に溶解し、それを0.2μm孔膜メンブレンフィルターで濾過して、中間層形成材の塗布液を調製する。

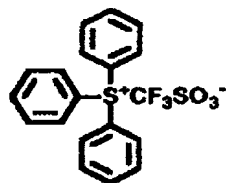
【0026】

【化5】



【0027】

【化6】



(9)

【0028】シリコン基板上にフォトレジスト（シプレー社製 MP2400（商品名）を使用）を回転塗布し、オーブン中で200℃にて、1時間加熱して硬化させ、膜厚1.5μmの下層レジスト層を形成する。この上に、上記調製した塗布液を回転塗布して膜厚0.2μmの中間層形成材の層を形成し、次に、この層の全面をXe-Hgランプで5分間露光する。なおこの際の露光量は約4J/cm²に相当する。これは、中間層形成材の層のSiO₂化に必要な露光量のおおよそ40倍のドーズ量であるので、実際はこれほどの露光は必要ではない。露光が済んだ試料をホットプレート上で100℃にて2分間加熱する。露光後に加熱処理を施しているので、中間層形成材の層はより効率的にSiO₂膜になる。なお、中間層形成材の層がSiO₂膜になったか否かの確認は、本項の実験とは別途に、シリコン基板上に中間層形成材の層を直接形成し、この層の加熱処理前後のIRスペクトルによる分析により行なった。次に、この処理済みの基板に対し、DEM451平行平板型ド

11

ライエッチャー（日電アネルバ社製）を用いて、 O_2 - RIEを20分間行なう。エッチング条件は、酸素（ O_2 ）ガス圧1.0 Pa、 O_2 ガス流量20 SCCM、RFパワー密度0.12 W/cm²であった。

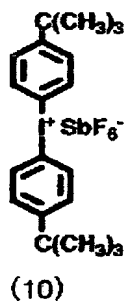
【0029】エッチング後の SiO_2 膜（中間層形成材の層から得たもの）の膜減り量を、膜厚計（タリステップ、テーラーホプソン社製）を用いて測定したところ、膜減りは観察されなかった。また、クラックも生じていなかった。

【0030】1-2. ポリ（ジ-*t*-ブトキシシロキサン）／ビス（4-*t*-ブチルフェニル）ヘキサフルオアンチモネート（（4-*t*-BuPh）₂ I⁺ SbF₆⁻）

1-1項の構成において、酸発生剤として下記（10）式で示されるビス（4-*t*-BuPh）₂ I⁺ SbF₆⁻を用い、中間層形成材の層の露光後の加熱温度を100℃とした以外は、1-1項に記載の条件と同様な条件で実験を行なう。

【0031】

【化7】



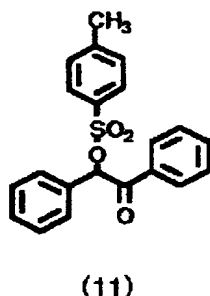
【0032】この実施例において、 O_2 - RIEによる膜減り及びクラックは、観察されなかった。

【0033】1-3. ポリ（ジ-*t*-ブトキシシロキサン）／ベンゾイントシレート

1-1項の構成において、酸発生剤として下記（11）式で示されるベンゾイントシレートを用い、中間層形成材の層の露光後の加熱温度を120℃とした以外は、1-1項に記載の条件と同様な条件で実験を行なう。

【0034】

【化8】



【0035】この実施例において、 O_2 - RIEによる膜減り及びクラックは、観察されなかった。

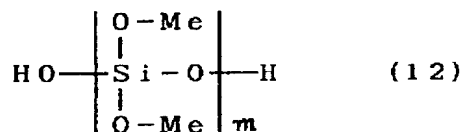
12

【0036】1-4. ポリ（ジ-メトキシシロキサン）／トリフェニルスルホニウムトリフレート（Ph₃ S⁺ OTf⁻）

1-1項の構成において、ポリ（シロキサン）誘導体として下記（12）式で示され重量平均分子量が20,000のポリ（ジ-メトキシシロキサン）（式（1）中、R¹ およびR² がメチル基であり、かつ、末端が水素であるもの。）を用い、中間層形成材の層の露光後の加熱温度を150℃とした以外は、1-1項に記載の条件と同様な条件で実験を行なう。

【0037】

【化9】



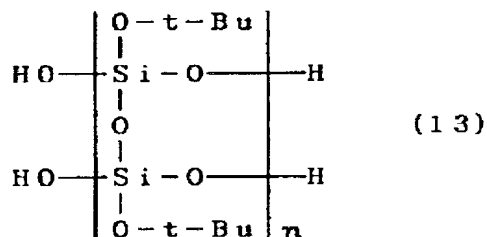
【0038】この実施例において、 O_2 - RIEによる膜減り及びクラックは、観察されなかった。

【0039】1-5. ポリ（*t*-ブトキシシルセスキオキサン）／トリフェニルスルホニウムトリフレート

1-1項の構成において、ポリ（シロキサン）誘導体として下記（13）式で示され重量平均分子量が20,000のポリ（*t*-ブトキシシルセスキオキサン）（式（2）中、R³ およびR⁴ が*t*-Bu基であり、かつ、末端がTMS基であるもの。）を用い、中間層形成材の層の露光後の加熱温度を150℃とした以外は、1-1項に記載の条件と同様な条件で実験を行なう。

【0040】

【化10】



【0041】この実施例において、 O_2 - RIEによる膜減り及びクラックは、観察されなかった。

【0042】2. 三層レジスト法によるパターン作成
図1の（A）～（C）、および図2の（A）～（C）は、それぞれ、この発明の三層レジストパターン形成方法の実施例の説明に供する工程図である。いずれの図も、要部断面図で示してある。なお、説明に用いる各図は、この発明が理解できる程度に、各構成成分の大きさ、形状及び配置関係を概略的に示してあるにすぎない。

【0043】図1の（A）に示すように、シリコン（Si）基板11上に、この場合、フォトレジスト、MP2400（シプレー社製、商品名）を回転塗布し、その後この試料をオーブン中で200℃にて、1時間加熱して

硬化させ、膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ の下層レジスト層 13 を形成する。

【0044】次に、図1の(B)に示すように、この下層レジスト層13上に、実施例1-1の項において調製した塗布液を、膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ となるように回転塗布し、その後この膜全面をXe-Hgランプからの光により5分間露光する。次に、この露光済み試料をホットプレート上で 100°C にて、2分間加熱することにより、 SiO_2 膜(中間層)15を形成する。

【0045】次に、図1の(C)に示すように、この中間層15の上に、この場合SAL601-ER7(シプレー社製、商品名)による上層レジスト層17を膜厚が $0.4 \mu\text{m}$ となるように形成する。

【0046】次に、この上層レジスト層17を電子線により選択的に露光する。その際の露光量を、 $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ とする。この電子線露光を行なったものに、 115°C の温度にて、1分間ポストエクスポージャーベークを行なう。その後、これを、 0.27TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 溶液中に5分間浸漬し、更に水の中に5分間浸漬してから、ホットプレート

上で 60°C にて、1分間のベークを行なって上層パターン17aを得た(図2(A))。

【0047】次に、この上層パターン17aをマスクとし、ドライエッチャーDEM451(日電アネルパ社製)を用い、中間層15に対して CHF_3 ガスによるRIEを行なう。これにより中間層パターン15aが形成される(図2の(B))。エッチング条件は、 CHF_3 ガス圧を 10Pa 、 CHF_3 ガス流量を 50SCCM 、 CF_4 ガス流量を 50SCCM 、RFパワー密度を $100\text{W}/\text{cm}^2$ とし、エッチングを5分間行なう。これに

引き続き、下層13に対して O_2 -RIEを35分間行なう。これにより下層パターン13aが形成される(図2の(C))。エッチング条件は、 O_2 ガス圧を 1.0Pa 、 O_2 ガス流量を 20SCCM 、RFパワー密度を $0.12\text{W}/\text{cm}^2$ とした。

【0048】このようにして得られたレジストパターン(13a, 15a, 17aの積層体部分)の断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した結果、 $0.5 \mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン(L/S)がアスペクト比4で、かつ、矩形の形状に形成されていること

が分かった。

【0049】上述においては、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例について説明したが、この発明は、上述の実施例に制約されるものではない。

【0050】例えば、上述の実施例では、ポリ(シロキサン)誘導体として、ポリ(ジ- t -ブトキシシロキサン)

ン)、ポリ(ジメトキシシロキサン)、およびポリ(t -ブトキシシルセスキオキサン)を用い、酸発生剤としてビス(4- t -ブチルフェニル)ヘキサフロロアンチモネート、ベンゾイントシレート、およびトリフェニルスルホニウムトリフレートを用いていたが、これらは単なる一例にすぎない。ポリ(シロキサン)誘導体を上記の式(1)または式(2)で示されるもの等の他の好適なものとし、かつ、酸発生剤を上記の式(3)~式

(7)で示されるもの等の他の好適なものとした場合も、実施例と同様の効果を得ることができる。

【0051】また、この発明において開示している技術思想は、三層レジスト法によるパターン形成方法(中間層形成材の層を中間層として用いる方法)にとどまらず、該中間層形成材を選択的に露光することにより SiO_2 膜パターンが得られるので SiO_2 膜パターンの形成方法として発展させ得る期待ももてる。

【0052】

【発明の効果】上述した説明からも明らかなように、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法によれば、アルコキシ基を有するポリ(シロキサン)誘導体と、露光によって酸を発生する酸発生剤とを含有する組成物を中間層形成材として用いているので、下層上にこの組成物の層を回転塗布(スピコート)法で形成できる。さらに、この組成物の層を露光するので、中間層としての SiO_2 層が得られる。したがって、 O_2 -RIE耐性が高い中間層を簡単に形成できる。

【0053】また、露光後に補助的に熱処理をした方が中間層形成材の SiO_2 化が効率良くなされるがその際の熱処理温度は、上述のOCD(従来の SiO_2 系被膜形成材)の場合に比べ低くて済む(実施例の温度でいえば最高でも 150°C で済む)ので、この場合も下地への熱の影響を低減できる。

【図面の簡単な説明】

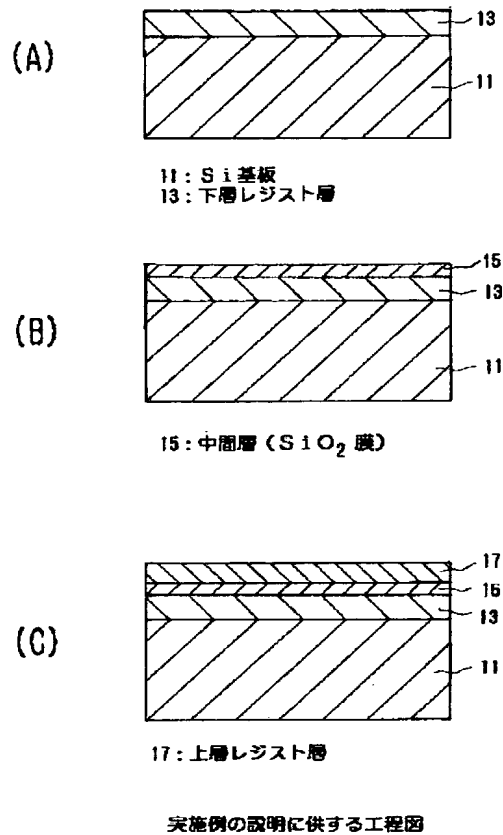
【図1】(A)~(C)は、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例の説明に供する工程図である。

【図2】(A)~(C)は、この発明の三層レジスト法によるパターン形成方法の実施例の説明に供する図1に続く工程図である。

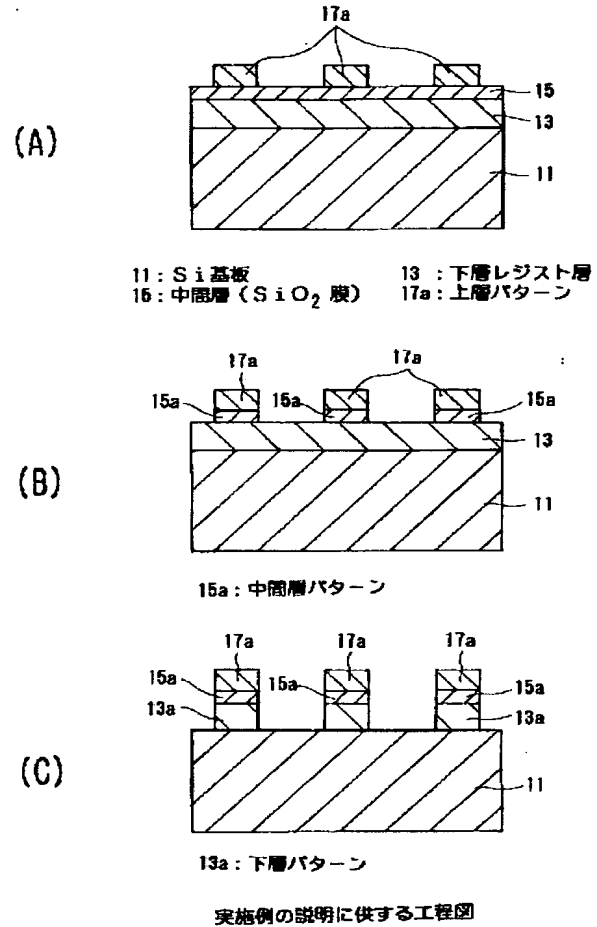
【符号の説明】

11: Si基板
13: 下層レジスト層
13a: 下層パターン
15: 中間層(SiO_2 膜)
15a: 中間層パターン
17: 上層レジスト層
17a: 上層パターン

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号
G 0 3 F 7/38
H 0 1 L 21/027

F I
G 0 3 F 7/38
H 0 1 L 21/30 5 7 3

(58) 調査した分野 (Int. Cl.⁶, D B 名)
G03F 7/26, 7/004, 7/028
G03F 7/075, 7/11